



701 03 P1

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

**Bescheinigung**

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

**Attestation**

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

**Attestazione**

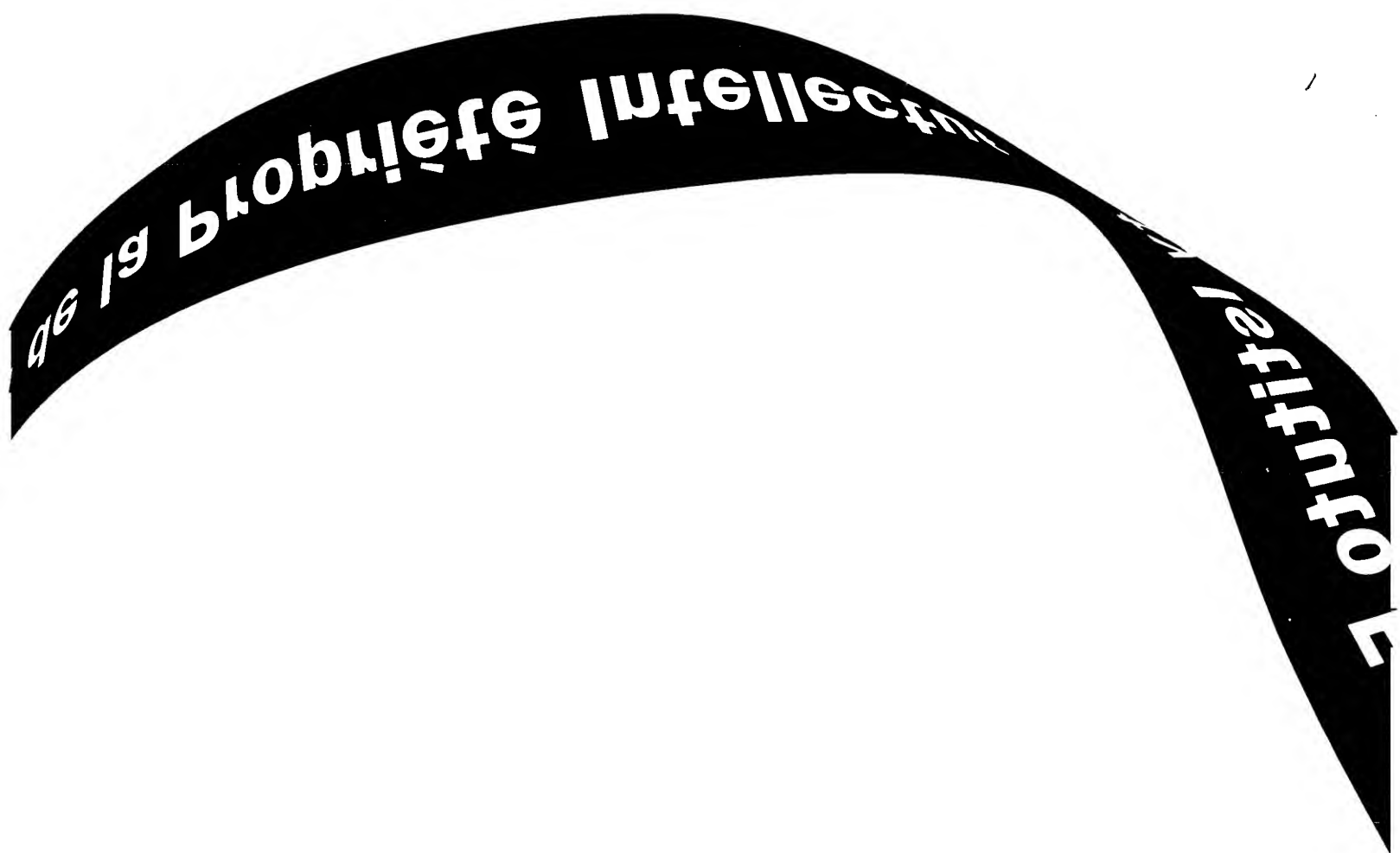
I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 14. MAI 2003

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

  
Heinz Jenni



1000 1000 1000

Patentgesuch Nr. 2002 1371/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:  
Herbizides Mittel.

Patentbewerber:  
Syngenta Participations AG  
Schwarzwaldallee 215  
4058 Basel

Anmeldedatum: 07.08.2002

Voraussichtliche Klassen: C07D



Unveränderliches Exemplar

Exemplair invariable

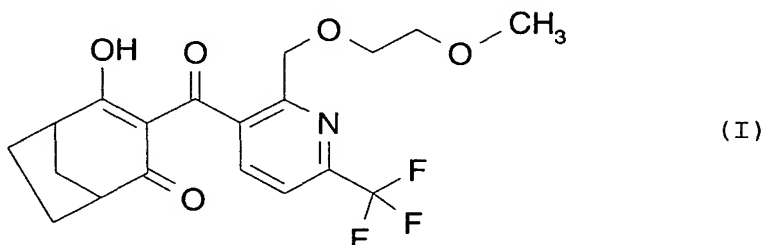
Esemplar immutabile

- 1 -

Herbizides Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues herbizides Mittel, welches eine herbizide Wirkstoffkombination enthält, die sich zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen, wie beispielsweise in Kulturen von Mais, eignet. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, sowie die Verwendung dieses neuen Mittels zu diesem Zweck.

Die Verbindung der Formel I



besitzt herbizide Wirkung. Die Verbindung der Formel I und ihre Herstellung ist beispielsweise aus WO 01/94339 bekannt.

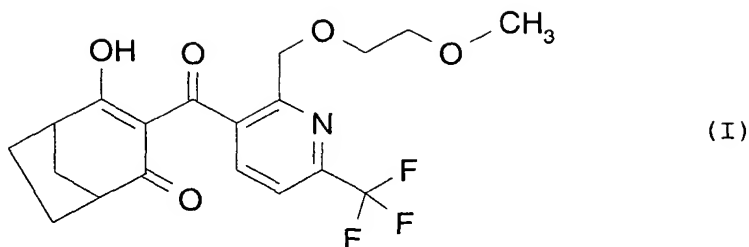
Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß eine mengenmäßig variable Kombination von Wirkstoffen, d.h. eines Wirkstoffs der Formel I mit einem oder mehreren der unten aufgeführten, bekannten und teilweise auch im Handel erhältlichen Wirkstoffen eine synergistische Wirkung entfaltet, die die Mehrzahl der vorzugsweise in Nutzpflanzenkulturen vorkommenden Unkräuter sowohl im Vorauf- als auch im Nachaufverfahren zu bekämpfen vermag.

Es wird daher gemäß der vorliegenden Erfindung ein neues synergistisches Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung vorgeschlagen, das neben üblichen inerten Formulierungshilfsstoffen als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer herbizid-wirksamen Menge der Verbindung der Formel I

1371/02

- 2 -



sowie agronomisch verträgliche Salze dieser Verbindung, und

b) einer synergistisch wirksamen Menge einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxydim, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbuthylazine, Metolachlor + Terbuthylazine, S-Metolachlor + Terbuthylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin enthält.

Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze, die die Verbindung der Formel I mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können. Unter den Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden als Salzbildner sind die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium hervorzuheben, insbesondere aber die von Natrium oder Kalium.

Als Beispiele für zur Ammoniumsalzbildung geeignete Amine kommen sowohl Ammoniak wie auch primäre, sekundäre und tertiäre C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamine, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylamine und C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkylamine in Betracht, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, n-Amylamin, iso-Amylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin,

Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyl-ethylamin, Methyl-iso-propylamin, Methyl-hexylamin, Methyl-nonylamin, Methyl-pentadecylamin, Methyl-octadecylamin, Ethyl-butylamin, Ethyl-heptylamin, Ethyl-octylamin, Hexyl-heptylamin, Hexyl-octylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-n-amylamin, Di-iso-amylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, iso-Propanolamin, N,N-Diethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2-amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Methoxyethylamin und Ethoxyethylamin; heterocyclische Amine wie z.B. Pyridin, Chinolin, iso-Chinolin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Indolin, Chinuclidin und Azepin; primäre Arylamine wie z.B. Aniline, Methoxyaniline, Ethoxyaniline, o,m,p-Toluidine, Phenylendiamine, Benzidine, Naphthylamine und o,m,p-Chloraniline; insbesondere aber Triethylamin, iso-Propylamin und Di-iso-propylamin.

Es ist in hohem Maße überraschend, daß die Kombination des Wirkstoffs der Formel I mit einem oder mehreren Wirkstoffen ausgewählt aus Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxydim, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, , Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin die prinzipiell zu erwartende additive Wirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter übersteigt und so die Wirkungsgrenzen der einzelnen Wirkstoffe insbesondere in zweierlei Hinsicht erweitert: Zum einen werden die Aufwandmengen der Einzelverbindungen der Formeln I und

Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid,

Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxydim, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron; Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Paraquat, Ketospiradox, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, und Azafenidin bei gleichbleibend guter Wirkung gesenkt. Zum anderen erzielt das erfindungsgemäße Mittel auch dort noch einen hohen Grad der Unkrautbekämpfung, wo die Einzelsubstanzen im Bereich geringer Aufwandmengen agronomisch nicht mehr brauchbar geworden sind. Dies hat eine wesentliche Verbreiterung des Unkrautspektrums und eine zusätzliche Erhöhung der Selektivität für die Nutzpflanzenkulturen zur Folge, wie es im Falle einer unbeabsichtigten Wirkstoffüberdosierung notwendig und erwünscht ist. Des weiteren erlaubt das erfindungsgemäße Mittel unter Beibehaltung der herausragenden Kontrolle der Unkräuter in Nutzpflanzen eine größere Flexibilität bei Nachfolgekulturen.

Das erfindungsgemäße Mittel kann gegen eine große Anzahl agronomisch wichtiger Unkräuter, wie Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Phaseolus, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica sowie gegen unerwünschte Ausfallkulturen (Volunteer Crops) verwendet werden. Das erfindungsgemäße Mittel ist für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet. Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich vorzugsweise zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen wie Getreide, Raps, Zuckerrübe, Zuckerrohr, Plantagen, Reis, Mais und Soja sowie zur nicht-selektiven Unkrautkontrolle.

Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen (wie z.B. HPPD-Hemmer, ALS-Hemmer, EPSPS (5-Enol-pyrovyl-shikimate-3-phosphat-synthase)-Hemmer,



GS (Glutamin-synthetase)-Hemmer) tolerant gemacht worden sind. Ein Beispiel für Kulturen, die durch konventionelle züchterische Methoden (Mutagenese) gegen Imidazolinone, wie z.B. Imazamox, tolerant gemacht worden sind, ist Clearfield® Sommerraps (Canola). Beispiele für Kulturen, die durch gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind, sind gegen Glyphosate bzw. Glufosinate resistente Maissorten, die unter der Handelsbezeichnung RoundupReady® und LibertyLink® kommerziell erhältlich sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße synergistische Mischungen enthalten die folgenden Wirkstoffkombinationen:

Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Mesotrione
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Mesotrione + Benoxacor
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Mesotrione + Atrazin
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Mesotrione + Atrazin + Benoxacor
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Mesotrione + Atrazin + Terbutylazin
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Mesotrione + Atrazin + Terbutylazin + Benoxacor
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Mesotrione + Terbutylazin
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Mesotrione + Terbutylazin + Benoxacor
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Atrazin
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Atrazin + Benoxacor
Verbindung der Formel I	+	S-Metolachlor	+ Benoxacor
Verbindung der Formel I	+	Metolachlor	

Verbindung der Formel I	+	Metolachlor	+	Benoxacor
Verbindung der Formel I	+	Mesotrione		
Verbindung der Formel I	+	Atrazin		
Verbindung der Formel I	+	Simazin		
Verbindung der Formel I	+	Terbutryn		
Verbindung der Formel I	+	Ametryn		
Verbindung der Formel I	+	Isoxaflutole		
Verbindung der Formel I	+	Nicosulfuron		
Verbindung der Formel I	+	Foramsulfuron		
Verbindung der Formel I	+	Foramsulfuron	+	Isoxadifen
Verbindung der Formel I	+	Primisulfuron- methyl		
Verbindung der Formel I	+	Sulcotrione		
Verbindung der Formel I	+	Trifloxysulfuron		
Verbindung der Formel I	+	Alachlor		
Verbindung der Formel I	+	Acetochlor		
Verbindung der Formel I	+	Flufenacet		
Verbindung der Formel I	+	S-Dimethenamid		
Verbindung der Formel I	+	Dimethenamid		
Verbindung der Formel I	+	Pethoxamid		
Verbindung der Formel I	+	Flumetsulam		
Verbindung der Formel I	+	Metosulam		
Verbindung der Formel I	+	Pyridate		
Verbindung der Formel I	+	Pyridafol		
Verbindung der Formel I	+	Dicamba		
Verbindung der Formel I	+	Dicamba-Natrium		
Verbindung der Formel I	+	Dicamba-Kalium		
Verbindung der Formel I	+	Dicamba- Dimethyl- ammonium		
Verbindung der Formel I	+	Dicamba-Diolamin		
Verbindung der Formel I	+	Procarbazone		
Verbindung der Formel I	+	L-Glufosinate		
Verbindung der Formel I	+	Glufosinate		

Verbindung der Formel I	+	Fluthiacet
Verbindung der Formel I	+	Imazamox
Verbindung der Formel I	+	Imazethapyr
Verbindung der Formel I	+	Rimsulfuron
Verbindung der Formel I	+	Halosulfuron
Verbindung der Formel I	+	Cloransulam
Verbindung der Formel I	+	Flumiclorac
Verbindung der Formel I	+	Clomazone
Verbindung der Formel I	+	Diclosulam
Verbindung der Formel I	+	2.4-D
Verbindung der Formel I	+	Florasulam
Verbindung der Formel I	+	Bromoxynil
Verbindung der Formel I	+	Sethoxidim
Verbindung der Formel I	+	Ioxynil
Verbindung der Formel I	+	Tepraloxydim
Verbindung der Formel I	+	Carfentrazone
Verbindung der Formel I	+	Clethodim
Verbindung der Formel I	+	Sulfentrazone
Verbindung der Formel I	+	Imazaquin
Verbindung der Formel I	+	Imazapyr
Verbindung der Formel I	+	Mesotrione
Verbindung der Formel I	+	Thifensulfuron
Verbindung der Formel I	+	Prosulfuron
Verbindung der Formel I	+	Isoxachlortole
Verbindung der Formel I	+	Bentazon
Verbindung der Formel I	+	Iodosulfuron
Verbindung der Formel I	+	Isoxadifene
Verbindung der Formel I	+	Prohexadione
Verbindung der Formel I	+	Diflufenzopyr
Verbindung der Formel I	+	Flurtamone
Verbindung der Formel I	+	Butylate
Verbindung der Formel I	+	Flumioxacin
Verbindung der Formel I	+	Fentrazamide
Verbindung der Formel I	+	Benzfendizone

Verbindung der Formel I	+	Isopropazol
Verbindung der Formel I	+	Fluazolate
Verbindung der Formel I	+	Aclonifen
Verbindung der Formel I	+	Tritosulfuron
Verbindung der Formel I	+	Cinidon-Ethyl
Verbindung der Formel I	+	Glyphosate
Verbindung der Formel I	+	Glyphosate- Diammonium
Verbindung der Formel I	+	Glyphosate- Kalium
Verbindung der Formel I	+	Paraquat
Verbindung der Formel I	+	Azafenidin
Verbindung der Formel I	+	Ketospiradox

Folgende Verbindungen des erfindungsgemäßen Mittels sind im Pesticide Manual, 12th ed., British Crop Protection Council, 2000, beschrieben:

Name	Pesticide Manual 12 <sup>th</sup> ed., Entry No.:
S-Metolachlor	530
Metolachlor	529
Mesotrione	500
Atrazin	39
Simazin	698
Terbutryn	740
Ametryn	22
Isoxaflutole	467
Nicosulfuron	560
Primisulfuron-methyl	633
Sulcotrione	710
Alachlor	16
Acetochlor	7
Flufenacet	362
S-Dimethenamid	254

Name	Pesticide Manual 12 <sup>th</sup> ed., Entry No.:
Dimethenamid	254
Flumetsulam	366
Metosulam	533
Pyridate	672
Dicamba	222
Procarbazone	541
Glufosinate	406
Fluthiacet	385
Imazamox	439
Imazethapyr	443
Rimsulfuron	689
Halosulfuron	414
Cloransulam	164
Flumiclorac	367
Clomazone	159
Diclosulam	235
2,4-D	205
Florasulam	351
Bromoxynil	93
Sethoxidim	694
Ioxynil	455
Tepraloxydim	735
Carfentrazone	119
Clethodim	155
Sulfentrazone	711
Imazaquin	442
Imazapyr	441
Mesotrione	500
Thifensulfuron	754
Prosulfuron	657
Bentazon	69
Iodosulfuron	454
Prohexadione	639

Name	Pesticide Manual 12 <sup>th</sup> ed., Entry No.:
Diflufenzopyr	246
Flurtamone	382
Butylate	106
Flumioxacin	368
Fentrazamide	340
Fluazolate	355
Aclonifen	10
Cinidon-Ethyl	152
Glyphosate	407
Paraquat	592
Azafenidin	43
Terbuthylazine	739

Isopropazol (5-[4-Brom-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-2-chlor-4- fluor- benzoessäure-isopropylester) ist aus Moss, S. R. and M. Rooke S. 1997. **Activity of JV 485, a protoporphyrinogen oxidase inhibitor, on herbicide-resistant black-grass (Alopecurus myosuroides).** 1997 Brighton crop protection conference: weeds. *Proceedings of an international conference, Brighton, UK, 17-20 November 1997.* 1: 337-342, bekannt.

Benzfendizone (2-(5-Ethyl-2-{4-[1,2,3,6-tetrahydro-3-methyl-2,6-dioxo-4-(trifluormethyl)pyrimidin-1-yl]phenoxy)methyl}phenoxy)propionsäure-ethylester ist unter der Chemical Abstracts No. 158755-95-4 registriert. Petoxamid (2-Chlor-N-(2-ethoxyethyl)-N-(2-methyl-1-phenylprop-1-enyl)acetamid) ist unter der Chemical Abstracts No. 106700-29-2 registriert. Pyridafol (6-Chlor-3-phenylpyridazin-4-ol) ist unter der Chemical Abstracts No. 40020-01-7 beschrieben. Isoxachlortole (4-Chlor-2-mesylphenyl 5-cyclopropyl-1,2-oxazol-4-yl keton) ist unter der Chemical Abstracts No. 141112-06-3 registriert. Tritosulfuron (N-[[[4-Methoxy-6-(trifluormethyl)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]-2-(trifluormethyl)benzolsulfonamid) ist unter der Chemical Abstracts No. 142469-14-5 beschrieben und ferner aus der EP-A-559814 bekannt. Trifloxysulfuron wird besonders bevorzugt in Form des Natriumsalzes (Chemical Abstracts No. 199119-58-9), insbesondere in hydratisierter Form wie in der WO00/52006 als B-Modifikation bezeichnet, verwendet. Glufosinate wird erfindungsgemäß vorzugsweise in Form von Salzen, insbesondere als Ammoniumsalz verwendet. Besonders bevorzugt wird das L-Isomer von Glufosinate

eingesetzt. Prohexadione wird bevorzugt als Kalziumsalz, Procarbazone als Natriumsalz verwendet. Fluthiacet, Thifensulfuron, Iodosulfuron, Cloransulam und Halosulfuron werden insbesondere in Form des Methylesters eingesetzt. Carfentrazone wird als Ethylester eingesetzt. Flumiclorac wird als Pentylester verwendet. Foramsulfuron ist beispielsweise in der WO 95/29899 beschrieben. Ketospiradox ist im Chemical Abstracts unter der Registriernummer CAS 192708-91-1 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält den Wirkstoff der Formel I und die Wirkstoffe Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin in beliebigem Mischungsverhältnis, in der Regel mit einem Überschuß der einen über die anderen Komponente. Im allgemeinen liegen die Mischungsverhältnisse (Gewichtsverhältnis) zwischen dem Wirkstoff der Formel I und den Mischpartnern Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin zwischen 1:2000 bis 2000:1, insbesondere zwischen 200:1 und 1:200.

Die Aufwandmenge kann innerhalb weiter Bereiche variieren und hängt von der Beschaffenheit des Bodens, der Art der Anwendung (pre- oder postemergent; Saatbeizung; Anwendung in der Saatzfurche; no tillage Anwendung etc.), der Kulturpflanze, dem zu bekämpfenden Unkraut, den jeweils vorherrschenden klimatischen Verhältnissen und anderen durch Anwendungsart, Anwendungszeitpunkt und Zielkultur bestimmten Faktoren ab. Im allgemeinen kann das erfindungsgemäße Wirkstoffgemisch mit einer Aufwandmenge von 1 bis 5000 g Wirkstoffgemisch/ha angewendet werden.

Die Gemische der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazon, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxaflortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln, wie Lösungsmittel, feste Träger oder Tenside, z.B. zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Kombinationen aus Suspension und Emulsion (Suspoemulsionen), Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden, gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die die Wirkstoffe der Formeln I und Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam,



Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxydim, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin sowie gegebenenfalls ein oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden.

Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht.

Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 ,Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich ein Additiv enthaltend ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, ein Mineralöl, deren Alkylester oder Mischungen dieser Öle und Ölderivate, enthalten.

In dem erfindungsgemäßen Mittel betragen die Aufwandsmengen an Öladditiv in der Regel zwischen 0,01 und 2 % in Bezug auf die Spritzbrühe. Beispielsweise kann das Öladditiv nach Herstellung der Spritzbrühe in der gewünschten Konzentration in den Sprühtank gegeben werden.

Bevorzugte Öladditive enthalten Mineralöle oder ein Öl pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise Rapsöl, Olivenöl oder Sonnenblumenöl, emulgiertes Pflanzenöl wie das von der Rhône-Poulenc Canada Inc. erhältliche AMIGO®, Alkylester von Ölen pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise die Methylderivate, oder ein Öl tierischen Ursprungs wie Fischöl oder Rindertalg. Besonders bevorzugt ist das „Additiv Typ A“, welches als aktive Komponenten im wesentlichen 80 Gew.% Alkylester von Fischölen und 15 Gew.% methyliertes Rapsöl, sowie 5 Gew.% an üblichen Emulgatoren und pH-Modifikatoren enthält.

Besonders bevorzugte Öladditive enthalten Alkylester von höheren Fettsäuren ( $C_8$ - $C_{22}$ ), insbesondere die Methylderivate von  $C_{12}$ - $C_{18}$  Fettsäuren, beispielsweise die Methylester der Laurinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Diese Ester sind bekannt als Methyllaurat (CAS-111-82-0), Methylpalmitat (CAS-112-39-0) und Methyloleat (CAS-112-62-9). Ein bevorzugtes Fettsäuremethylesterderivat ist Emery® 2230 und 2231 (Henkel Tochtergesellschaft Cognis GMBH, DE)

Das Ausbringen und die Wirkung der Öladditive kann durch deren Kombination mit oberflächenaktiven Substanzen wie nichtionische-, anionische oder kationische Tenside verbessert werden. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind anionische Tenside vom Typ der Dodecylbenzylsulfonate, insbesondere die Calciumsalze davon sowie nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate. Insbesondere bevorzugt sind ethoxylierte  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 5 und 40. Beispiele für kommerziell erhältliche, bevorzugte Tenside sind die Genapol Typen (Clariant AG, Muttenz, Schweiz).

Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen in Bezug auf das gesamte Additiv beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 30 Gew.%.

Ebenso bevorzugt verwendete oberflächenaktive Substanzen sind Silikontenside, insbesondere Polyalkyl-oxid modifizierte Heptamethyltrisiloxane, wie sie kommerziell als z.B. Silwet L-77® erhältlich sind, sowie perfluorierte Tenside.

Beispiele für Öladditive, die aus Mischungen von Ölen bzw. Mineralölen oder deren Derivaten mit Tensiden bestehen, sind Edenor ME SU®, Turbocharge® (Zeneca Agro, Stoney Creek, Ontario , CA) oder, besonders bevorzugt, Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Ferner kann die Zugabe eines organischen Lösungsmittels zu dem Öladditiv/Tensidgemisch eine weitere Steigerung der Wirkung bewirken. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Solvesso® (ESSO) oder Aromatic Solvent® (Exxon Corporation) Typen.

Die Konzentration derartiger Lösungsmittel kann von 10 bis 80 Gew.% des Gesamtgewichtes betragen.

Derartige Öladditive, die beispielsweise auch in US-A-4,834,908 beschrieben sind, sind für das erfindungsgemäße Mittel besonders bevorzugt. Ein ganz besonders bevorzugtes Öladditiv ist unter dem Namen MERGE® bekannt, kann von der BASF Corporation bezogen werden und ist beispielsweise in US-A-4,834,908 in col. 5, als Example COC-1 im wesentlichen beschrieben. Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Öladditiv ist SCORE® (Novartis Crop Protection Canada.)

Neben den oben angeführten Öladditiven können zur Steigerung der Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel auch noch Formulierungen von Alkylpyrrolidonon wie sie kommerziell z.B. als Agrimax® vertrieben werden zur Spritzbrühe gegeben werden. Zur Wirkungssteigerung ebenfalls verwendet werden können Formulierungen von synthetischen Latices wie z.B. Polyacrylamid, Polyvinylverbindungen oder Poly-1-p-menthen wie sie im Markt als z.B. Bond®, Courier® oder Emerald® angeboten werden. Zudem können Propionsäure enthaltende Lösungen wie z.B. Eurogkem Pen-e-trate® als wirkungssteigernde Mittel zur Spritzbrühe gegeben werden.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazon, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbuthylazine, Metolachlor + Terbuthylazine, S-Metolachlor + Terbuthylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides.

Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Mittel in Gegenwart einer Stickstoffquelle eingesetzt. Derartige Stickstoffquellen sind beispielsweise in EP-A-0 584 227 beschrieben. Eine geeignete Stickstoffquelle ist **NITRO-30® SRN** (30-0-0; 10,38 lbs/gal, 3.1 lbs. N/gal), eine Stickstoff enthaltende Lösung mit verzögerter Freisetzung mit einem Gehalt von 85% Stickstoff in Form von Methylenharnstoff. NITRO-30® ist kommerziell erhältlich und kann beispielsweise von Monterey Chemical Co. Fresno, CA 93745-5000, USA, bezogen werden.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:  
(% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %  
 oberflächenaktives Mittel: 1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %  
 flüssiges Trägermittel: 5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %  
 festes Trägermittel: 99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %  
 Wasser: 94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %  
 oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %  
 oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %  
 festes Trägermaterial: 5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %  
 festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

<u>F1. Emulsionskonzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether (36 Mol EO)	4 %	-	4 %	4 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	4 %	-	2 %
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	85 %	78 %	55 %	16 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>F2. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy-propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoffgemisch C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	75 %	60 %	-	-

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

<u>F3. Spritzpulver</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykoether (7-8 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

<u>F4. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	99.0 %	93 %	83 %

( $\Phi$  0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub>

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

F5. Umhüllungs-Granulate

	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %

(Æ 0.1 - 1 mm)

wie z.B.  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ 

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F6. Extruder-Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

F7. Stäubemittel

	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

F8. Suspensions-Konzentrate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether (15 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %

37%ige wäßrige Formaldehyd-Lösung	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, den Wirkstoff der Formel I und den oder die Mischungspartner ausgewählt aus Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazon, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxydim, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbuthylazine, Metolachlor + Terbuthylazine, S-Metolachlor + Terbuthylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen in Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich auch Wachstumsregulatoren enthalten, wie beispielsweise Trinexapac (744), Chlormequatchlorid (129), Clofencet (148), Cyclanilide (170), Ethephon (281), Flurprimidol (355), Gibberellinsäure (379), Inabenfide (421), Maleinhydrazid (449), Mefluidide (463), Mepiquatchlorid (465), Paclobutrazol (548), Prohexadion-calcium (595), Uniconazol (746) oder Thidiazuron (703). Ferner können im erfindungsgemäßen Mittel auch Fungizide wie beispielsweise Azoxystrobin (43), Epoxiconazole (48), Benomyl (60), Bromuconazol (89), Bitertanol (77), Carbendazim (107), Cyproconazol (189), Cyprodinil (190), Diclomezine (220), Difenconazol (228), Diniconazol (247), Epoxiconazol (48), Ethirimol (284), Etridiazole (294), Fenarimol (300), Fenbuconazole (302), Fenpiclonil (311), Fenpropidin (313), Fenpropimorph (314), Ferimzone (321),



Fludioxonyl (334), Fluquinconazole (349), Flutolanil (360), Flutriafol (361), Imazalil (410), Ipconazole (426), Iprodione (428), Isoprothiolane (432), Kasugamycin (438), Kresoxim-methyl (439), Spiroxamine (441), Mepronil (466), Myclobutanil (505), Nuarimol (528), Pefurazoate (554), Pencycuron (556), Phthalide (576), Probenazole (590), Prochloraz (591), Propiconazol (607), Pyrazophos (619), Pyroquilon (633), Quinoxifen (638), Quintozene (639), Tebuconazole (678), Tetraconazole (695), Thiabendazole (701), Thifluzamide (705), Triadimefon (720), Triadimenol (721), Tricyclazole (734), Tridemorph (736), Triflumizole (738), Triforine (742), Triticonazol (745) oder Vinclozolin (751) enthalten sein. Die hinter dem jeweiligen Wirkstoff angegebene Zahl in Klammern verweist auf die Entry-Nummern dieser Wirkstoffe im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997.

#### Biologische Beispiele:

Ein synergistischer Effekt liegt immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombination der Verbindung der Formel I und einem oder mehreren Wirkstoffen ausgewählt aus Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafof, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin größer ist als die Summe der Wirkung der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende herbizide Wirkung  $W_e$  für eine gegebene Kombination zweier Herbizide kann (vgl. COLBY, S.R., "Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide combinations", Weeds 15, Seiten 20-22, 1967) wie folgt berechnet werden:

$$W_e = X + [Y \cdot (100 - X) / 100]$$

Dabei bedeuten:

X = Prozent Herbizidwirkung bei Behandlung mit der Verbindung der Formel I mit p kg Aufwandmenge pro Hektar im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle (= 0 %).

Y = Prozent Herbizidwirkung bei Behandlung mit einer Verbindung ausgewählt aus Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin mit q kg Aufwandmenge pro Hektar im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.

We = Erwartete herbizide Wirkung (Prozent Herbizidwirkung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle) nach Behandlung mit den Verbindungen Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox oder Azafenidin bei einer Aufwandmenge von p + q kg Wirkstoffmenge pro Hektar.

Ist die tatsächlich beobachtete Wirkung größer als der zu erwartende Wert  $W_e$ , so liegt Synergismus vor.

Der synergistische Effekt der Kombinationen des Wirkstoffs der Formel I mit den Wirkstoffen Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxydim, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbuthylazine, Metolachlor + Terbuthylazine, S-Metolachlor + Terbuthylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin wird in den folgenden Beispielen demonstriert.

#### Versuchsbeschreibung preemergenter Test:

Monokotyle und dikotyle Testpflanzen werden in Kunststofföpfen in Standarderde angesät. Unmittelbar nach der Saat werden die Prüfsubstanzen in wässriger Suspension aufgesprüht (500 l Wasser/ha). Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feldbedingungen und Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen kultiviert. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 36 Tagen (% Wirkung, 100 % = Pflanze abgestorben, 0 % = keine phytotoxische Wirkung). Die in diesem Versuch verwendeten Mischungen zeigen gute Resultate.

#### Versuchsbeschreibung postemergenter Test:

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Kunststofföpfen bis zum 2-3 Blattstadium angezogen. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. Im 2-3 Blattstadium werden die Herbizide allein als auch in Mischung auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wässrige Suspension der Prüfsubstanzen in 500 l Wasser/ha. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feldbedingungen und

Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 33 Tagen (% Wirkung, 100 % = Pflanze abgestorben, 0 % = keine phytotoxische Wirkung). Auch in diesem Versuch zeigen die verwendeten Mischungen gute Resultate.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß spezielle Safener zur Mischung mit dem erfindungsgemäßen synergistischem Mittel geeignet sind. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Mais, welches eine Verbindung der Formel I, eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbuthylazine, Metolachlor + Terbuthylazine, S-Metolachlor + Terbuthylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin und einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthält und welches die Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides bewahrt, sowie die Verwendung dieses Mittels zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Erfindungsgemäß wird somit ferner ein selektiv-herbizides Mittel vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

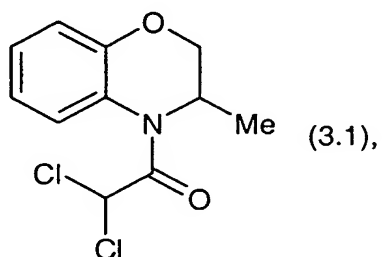
a) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge der Verbindung der Formel I und einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen

Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone,

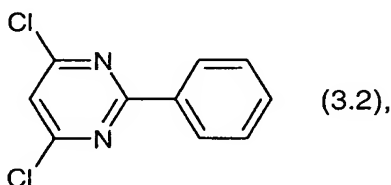
Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin und

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der

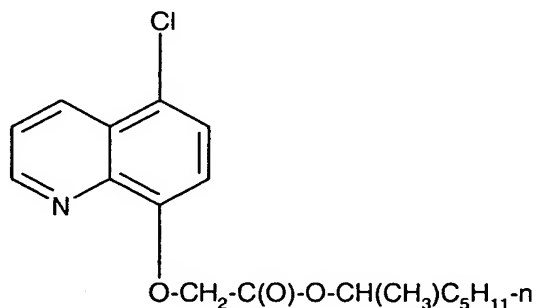
Formel 3.1



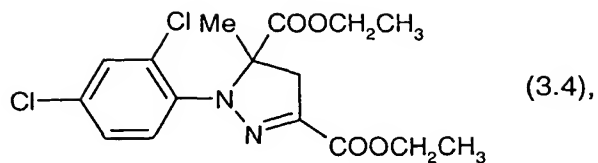
und der Verbindung der Formel 3.2



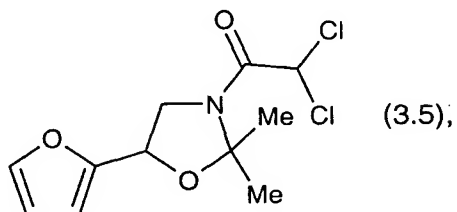
und der Verbindung der Formel 3.3



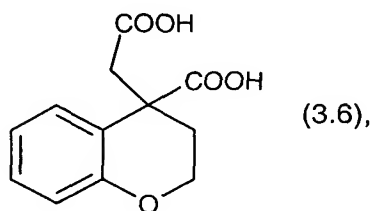
oder deren Salze oder Hydrate,  
und der Verbindung der Formel 3.4



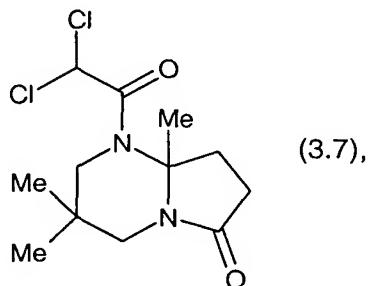
und der Verbindung der Formel 3.5



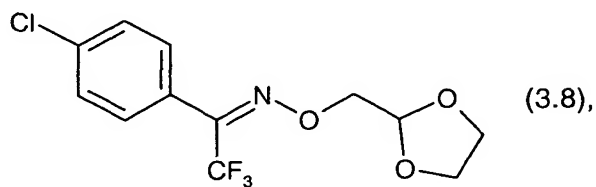
und der Verbindung der Formel 3.6



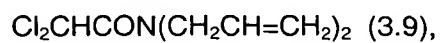
und der Verbindung der Formel 3.7



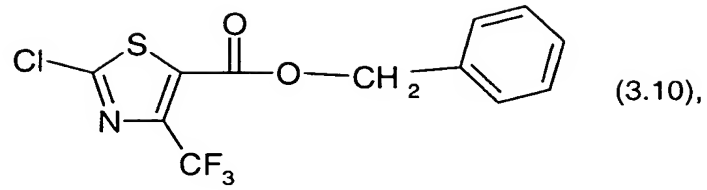
und der Verbindung der Formel 3.8



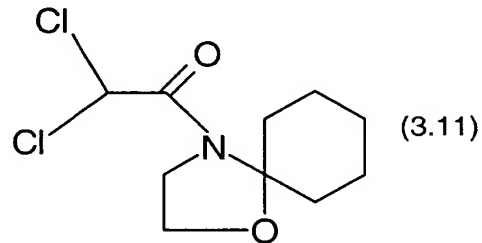
und der Formel 3.9



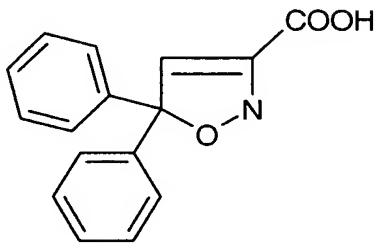
und der Formel 3.10



und der Formel 3.11

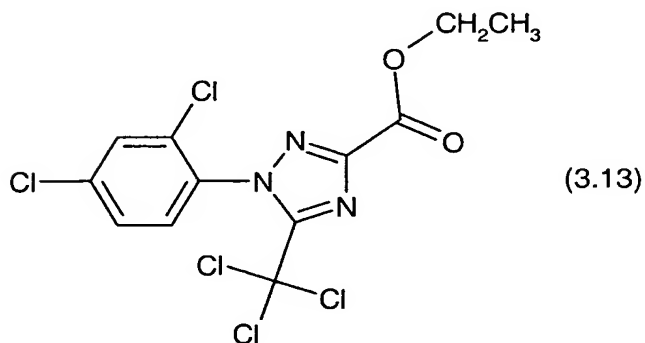


und der Formel 3.12

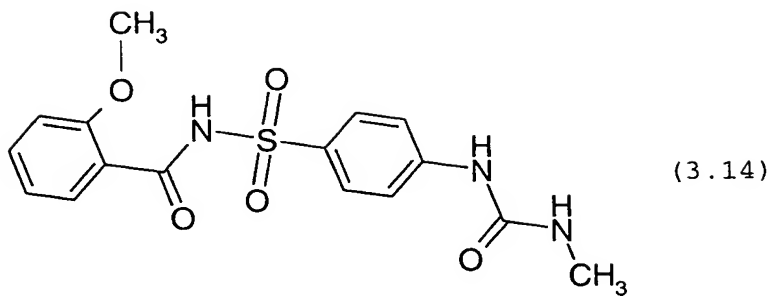


(3.12) sowie deren Methyl- und Ethylester und Salze,

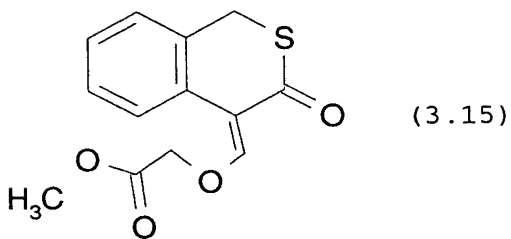
und der Formel 3.13



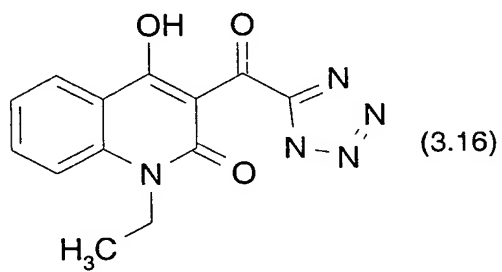
und der Formel 3.14



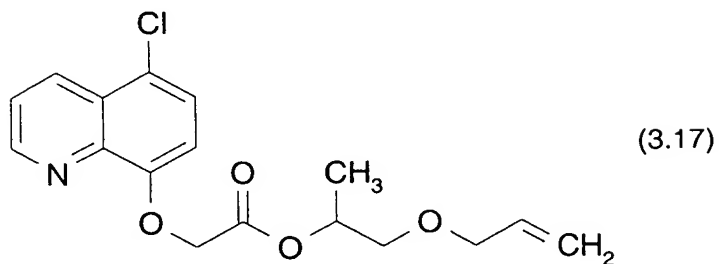
und der Formel 3.15



und der Formel 3.16



und der Formel 3.17





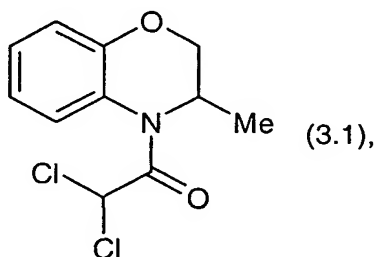
enthält.

Die Erfindung betrifft ferner ein selektiv-herbizides Mittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

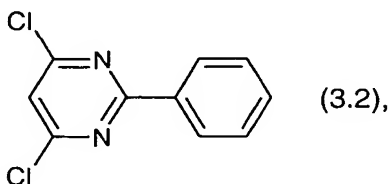
a) einer herbizid-wirksamen Menge der Verbindung der Formel I und

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung

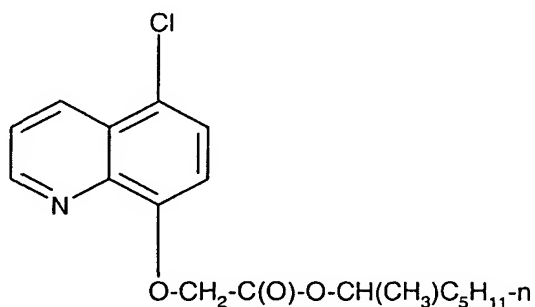
Formel 3.1



und der Verbindung der Formel 3.2

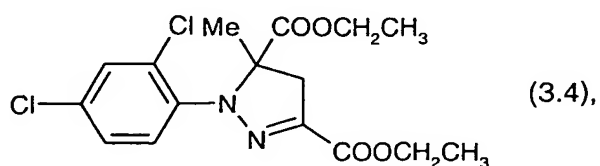


und der Verbindung der Formel 3.3

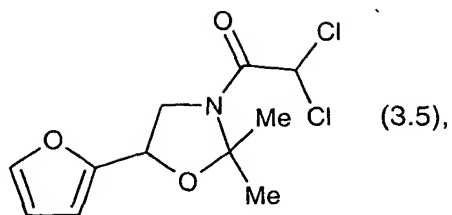


oder deren Salze oder Hydrate,

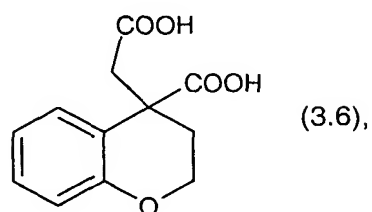
und der Verbindung der Formel 3.4



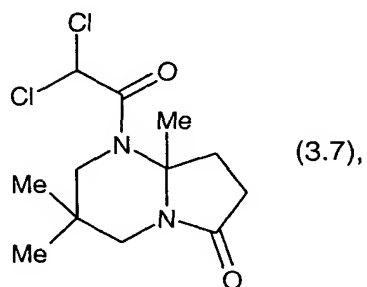
und der Verbindung der Formel 3.5



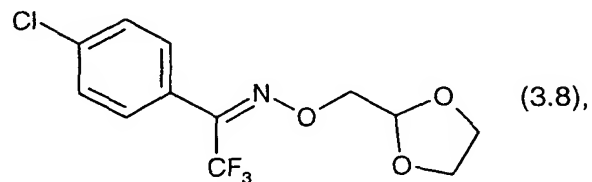
und der Verbindung der Formel 3.6



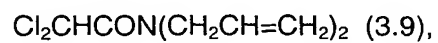
und der Verbindung der Formel 3.7



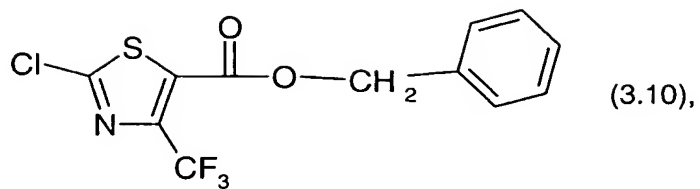
und der Verbindung der Formel 3.8



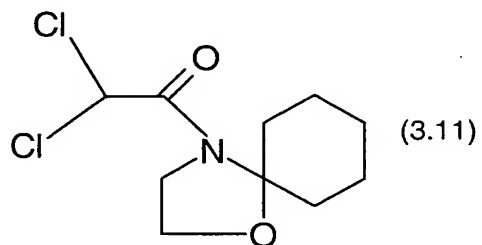
und der Formel 3.9



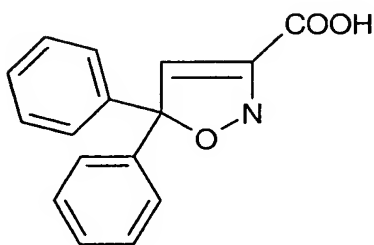
und der Formel 3.10



und der Formel 3.11

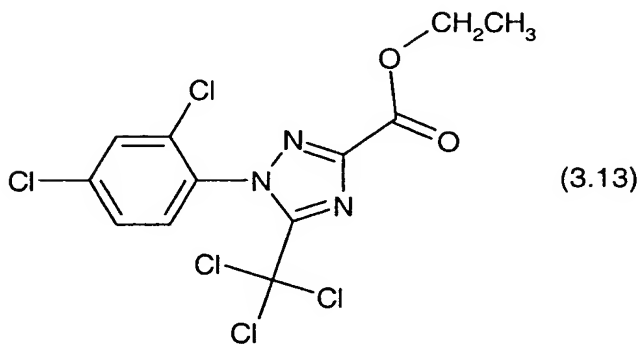


und der Formel 3.12

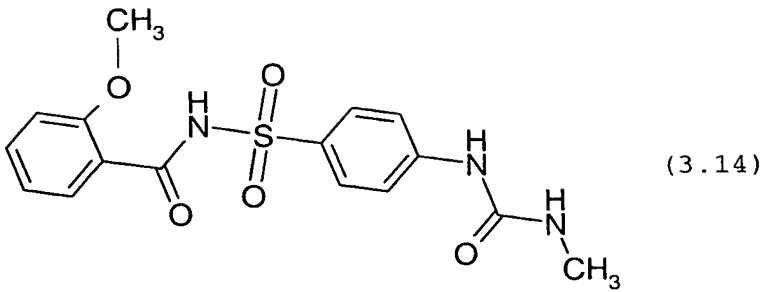


(3.12) sowie deren Methyl- und Ethylester und Salze,

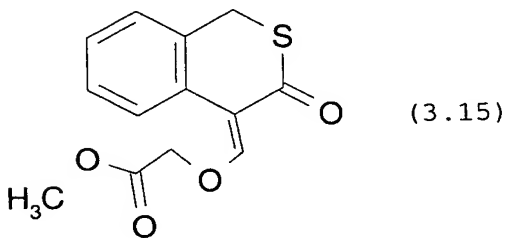
und der Formel 3.13



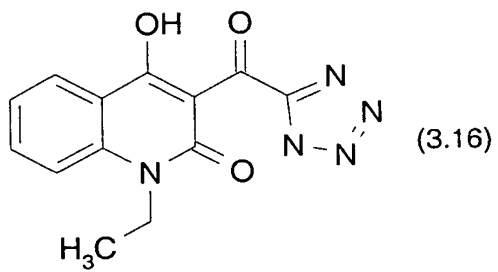
und der Formel 3.14



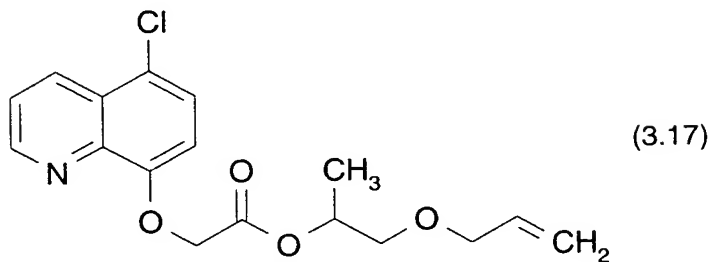
und der Formel 3.15



und der Formel 3.16



und der Formel 3.17



enthält.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid wirksamen Menge des Herbizids der Formel I, gegebenenfalls einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den Verbindungen Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxydim, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbuthylazine, Metolachlor + Terbuthylazine, S-Metolachlor + Terbuthylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 3.1 bis 3.17 behandelt.

Die Verbindungen der Formel 3.1 bis 3.17 sind bekannt und beispielsweise im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 unter den Entry-Nummern 61 (Formel 3.1, Benoxacor), 304 (Formel 3.2, Fenclorim), 154 (Formel 3.3, Cloquintocet), 462 (Formel 3.4, Mefenpyr-diethyl), 377 (Formel 3.5, Furilazol), 363 (Formel 3.8, Fluxofenim), 213 (Formel 3.9, Dichlormid) und 350 (Formel 3.10, Flurazole) beschrieben. Die Verbindung der Formel 3.11 ist unter der Bezeichnung MON 4660 (Monsanto) bekannt und z.B. in EP-A-0 436 483 beschrieben.

Die Verbindung der Formel 3.6 (AC 304415) ist beispielsweise in der EP-A-0 613 618, die Verbindung der Formel 3.7 in der DE-A-2948535 beschrieben. Die Verbindungen der Formel 3.12 (Isoxadifen, 4,5-Dihydro-5,5-diphenyl-1,2-oxazol-3-carbonsäure) ist unter der Chemical Abstracts No. 209866-92-2 sowie in DE-A-4331448, die Verbindung der Formel 3.13 in DE-A-3525205 beschrieben. Die Verbindung der Formel 3.14 ist z.B. aus US-A-5,215,570, die

Verbindung der Formel 3.15 aus der EP-A-0 929 543 bekannt. Die Verbindung der Formel 3.16 ist in der WO 99/00020 beschrieben. Neben der Verbindung der Formel 3.16 sind auch die übrigen in der WO 99/00020 beschriebenen 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-Chinolone, insbesondere die in den Tabellen 1 und 2 auf den Seiten 21 bis 29 spezifisch offenbarten Verbindungen, zum Schützen der Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung der Verbindung der Formel I geeignet. Die Verbindung der Formel 3.17 ist z.B. in der US-A-6,162,762 beschrieben.

Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener der Formel 3.1 bis 3.17 gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis, ganz besonders in Getreide in Betracht. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind. Beispiele für solche Kulturen sind gegen Glyphosate bzw. Glufosinate resistente Maissorten, die unter der Handelsbezeichnung RoundupReady® und LibertyLink® kommerziell erhältlich sind.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um monokotyle wie um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Agrostis, Digitaria, Avena, Apera, Brachiaria, Phalaris, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Panicum, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Sorghum bicolor, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica.

Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen beschickten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Ein Safener der Formel 3.1 bis 3.17 kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der

Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid und Safener (z.B. als Tankmischung) vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applikation von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbiziden zu Safener von 100:1 bis 1:10, bevorzugt 20:1 bis 1:1, vor. In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 1,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,25 kg Safener/ha, appliziert.

Die Aufwandmengen an Herbiziden liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 0,5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet.

Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 2 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmäßigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 ppm, enthalten.

Zur Applikation werden die Safener der Formel 3.1 3.1 bis 3.17 oder Kombinationen von diesen Safenern mit dem Herbizid der Formel I und gegebenenfalls einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den Verbindungen Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-

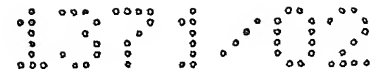
Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin zweckmäßigerweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapselformulierungen.

Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I, einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil,





Tepaloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin und den Verbindungen der Formel 3.1 bis 3.17 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides. Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von Safenern der Formel 3.1 bis 3.17 oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden ausgewählt aus den Verbindungen Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepaloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff der Formel 3.1 bis 3.17 durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samen-

oberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff der Formel 3.1 bis 3.17 (4 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.

b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat des Wirkstoffs der Formel 3.1 bis 3.17 nach der Methode a) (Naßbeizung).

c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm Wirkstoff der Formel 3.1 bis 3.17 während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäß die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

#### ii) Applikation als Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 10:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

#### iii) Applikation in der Saatzfurche

Die Wirkstoffe der Formel 3.1 oder 3.2 werden als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatzfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saatzfurche wird in üblicher Weise das Herbizid im Voraufverfahren appliziert.

#### iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Die Wirkstoffe der Formel 3.1 bis 3.17 werden in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:

(% = Gewichtsprozent)

#### Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %

oberflächenaktives Mittel: 1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %

flüssiges Trägermittel: 5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

#### Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %

festes Trägermittel: 99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

#### Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser: 94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %

oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

#### Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

festes Trägermaterial: 5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

#### Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbiziden der Formel I, gegebenenfalls Verbindungen ausgewählt aus Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxydim, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate

und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin und Safenern der Formel 3.1 bis 3.17 (% = Gewichtsprozent):

<u>F1. Emulsionskonzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether (36 Mol EO)	4 %	-	4 %	4 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	4 %	-	2 %
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	85 %	78 %	55 %	16 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>F2. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy- propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	75 %	60 %	-	-

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

<u>F3. Spritzpulver</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	1 %	2 %	-

Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

<u>F4. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	99.0 %	93 %	83 %

( $\Phi$  0.1 - 1 mm)

wie z.B.  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{SiO}_2$

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

<u>F5. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %

( $\Phi$  0.1 - 1 mm)

wie z.B.  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{SiO}_2$

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

<u>F6. Extruder-Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

<u>F7. Stäubemittel</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

<u>F8. Suspensions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether (15 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd- Lösung	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, die Wirkstoffe der Formeln I, Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazon, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2.4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxydim, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine,

Metolachlor + Terbuthylazine, S-Metolachlor + Terbuthylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin und 3.1 bis 3.17 einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

Die Fähigkeit der Safener der Formel 3.1 bis 3.17 Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden der Formel I zu schützen, wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

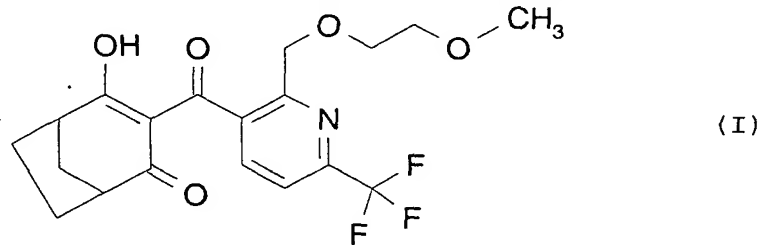
#### Biologisches Beispiel: Safeningwirkung

Unter Gewächshausbedingungen werden die Testpflanzen in Kunststofföpfen bis zum 4-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden zum einen die Herbizide allein, als auch die Mischungen der Herbizide mit den als Safener zu prüfenden Testsubstanzen auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wäßrige Suspension der Prüfsubstanzen, hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)) oder einem Suspensionskonzentrat wie in Beispiel F8, mit 500 l Wasser/ha. 3 Wochen nach Applikation wird die phytotoxische Wirkung der Herbizide auf die Kulturpflanzen wie z.B. Mais und Getreide mit einer Prozentskala ausgewertet. 100 % bedeutet Testpflanze ist abgestorben, 0 % bedeutet keine phytotoxische Wirkung. In diesem Versuch zeigen die erfindungsgemäßen Mischungen gute Wirkung.

Patentansprüche:

1. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer herbizid-wirksamen Menge der Verbindung der Formel I



sowie agronomisch verträgliche Salze dieser Verbindung, und

b) einer synergistisch wirksamen Menge einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbuthylazine, Metolachlor + Terbuthylazine, S-Metolachlor + Terbuthylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin enthält.

2. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Mittels gemäß Anspruch 1 auf die Kulturpflanze oder deren Lebensraum einwirken läßt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kulturpflanze um Mais oder Zuckerrohr handelt.



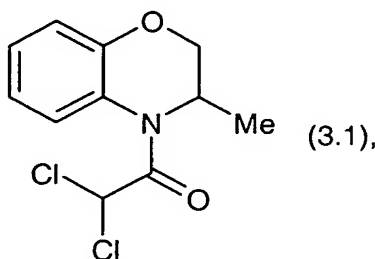
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzenkulturen mit dem genannten Mittel in Aufwandmengen behandelt, die 1 bis 5000 g Wirkstoffgesamtmenge pro Hektar entsprechen.

5. Selektiv herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

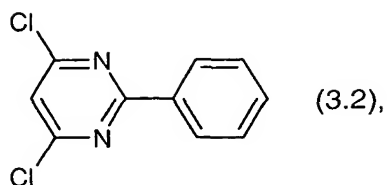
a) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge der Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus

Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxymid, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbuthylazine, Metolachlor + Terbuthylazine, S-Metolachlor + Terbuthylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin und

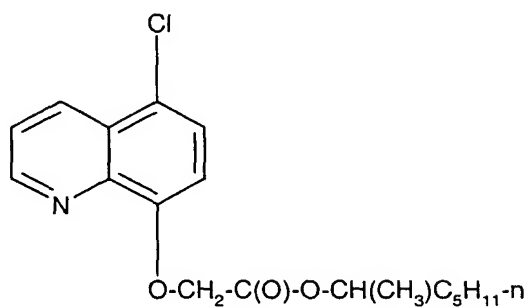
b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Formel 3.1



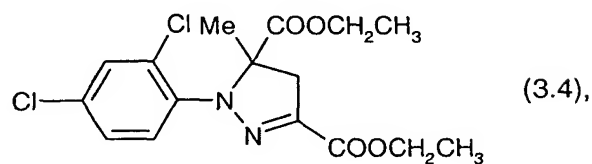
und der Verbindung der Formel 3.2



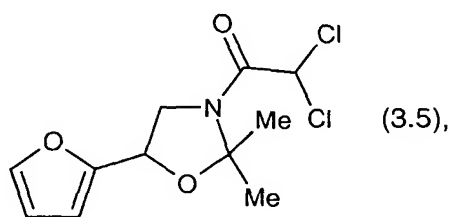
und der Verbindung der Formel 3.3



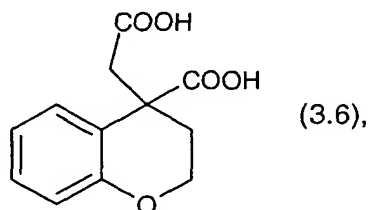
oder deren Salze oder Hydrate,  
und der Verbindung der Formel 3.4



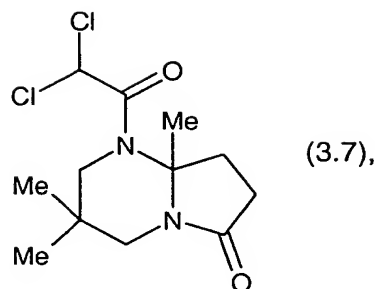
und der Verbindung der Formel 3.5



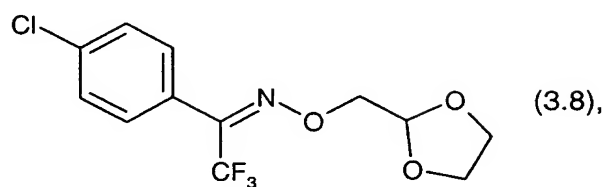
und der Verbindung der Formel 3.6



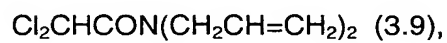
und der Verbindung der Formel 3.7



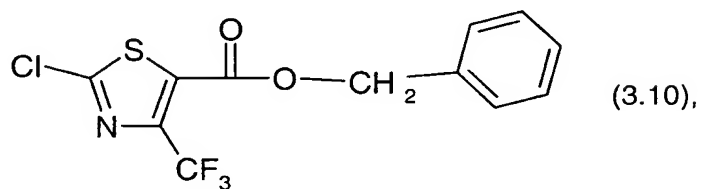
und der Verbindung der Formel 3.8



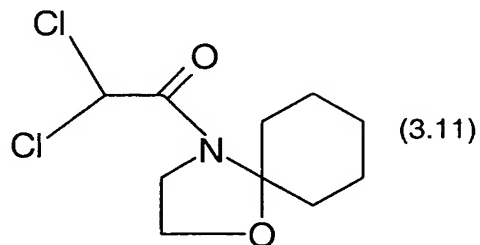
und der Formel 3.9



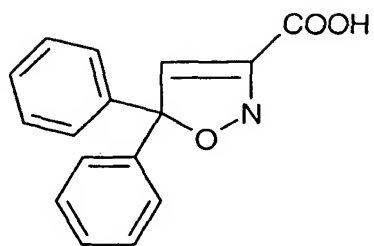
und der Formel 3.10



und der Formel 3.11

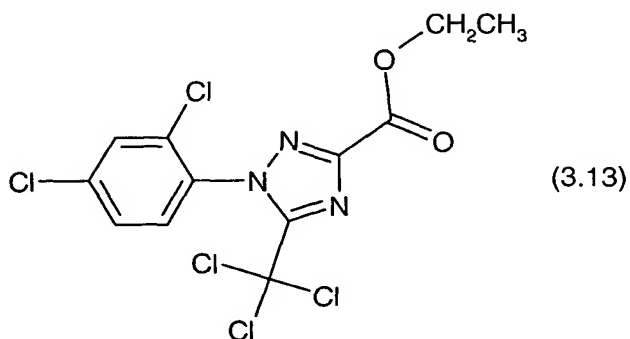


und der Formel 3.12



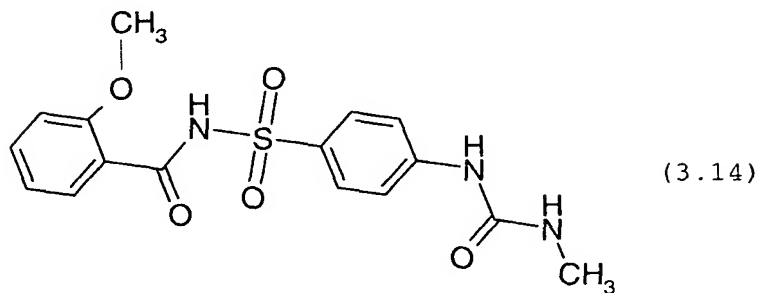
(3.12) sowie deren Methyl- und Ethylester und Salze,

und der Formel 3.13



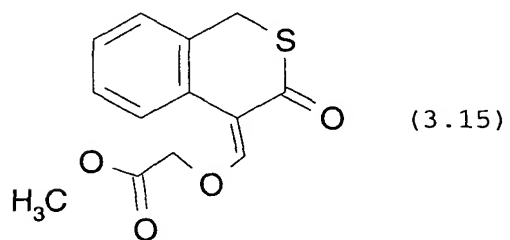
(3.13)

und der Formel 3.14



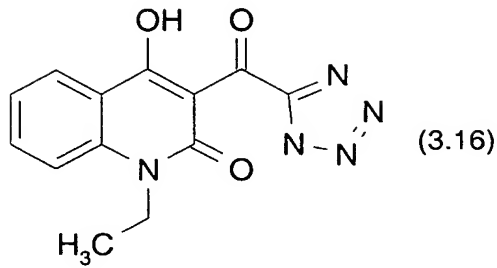
(3.14)

und der Formel 3.15

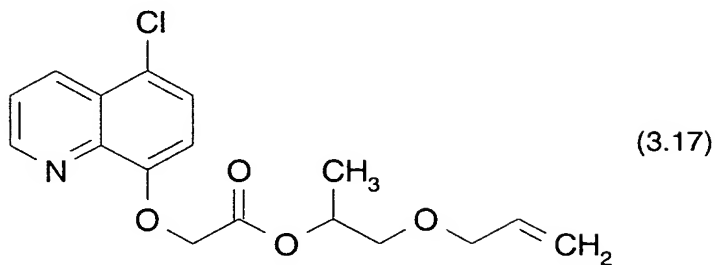


(3.15)

und der Formel 3.16



und der Formel 3.17



enthält.

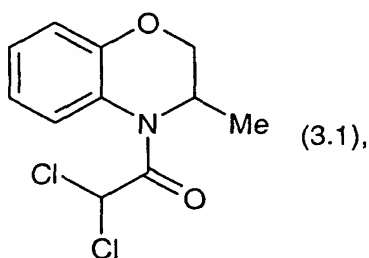
6. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge eines Mittels gemäß Anspruch 5 behandelt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufwandmenge an Herbiziden 1 bis 5000 g/ha und die Aufwandmenge an Safener 0,001 bis 0,5 kg/ha beträgt.

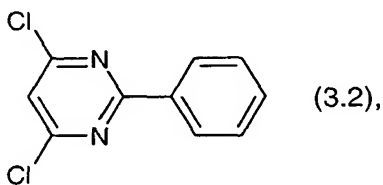
8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nutzpflanzenkulturen um Mais oder Zuckerrohr handelt.

9. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

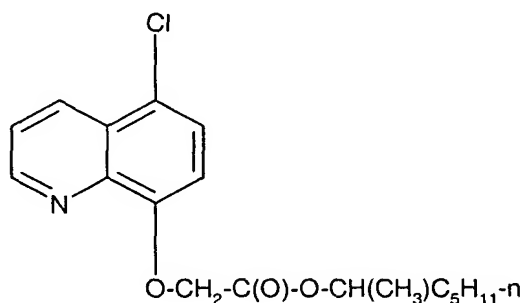
- a) einer herbizid-wirksamen Menge der Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindung der Formel 3.1



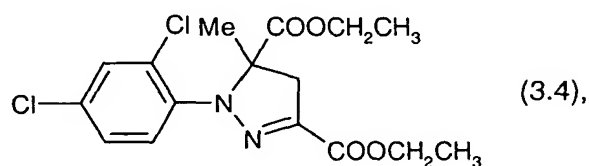
und der Verbindung der Formel 3.2



und der Verbindung der Formel 3.3

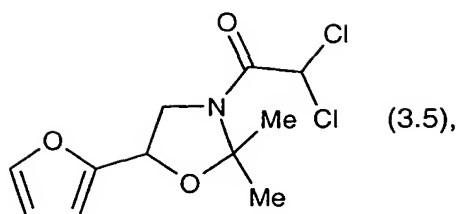


oder deren Salze oder Hydrate,  
und der Verbindung der Formel 3.4

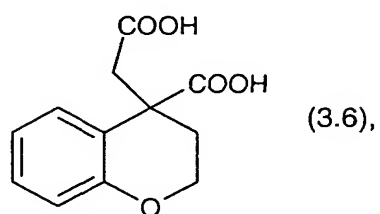


und der Verbindung der Formel 3.5

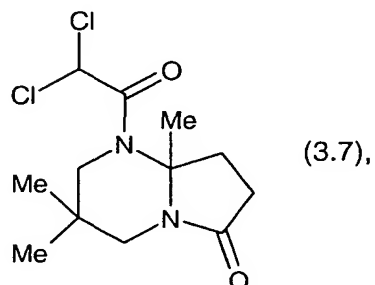
- 51 -



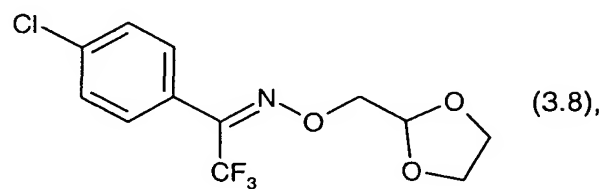
und der Verbindung der Formel 3.6



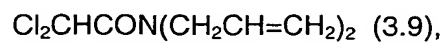
und der Verbindung der Formel 3.7



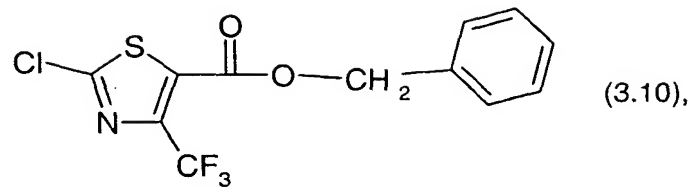
und der Verbindung der Formel 3.8



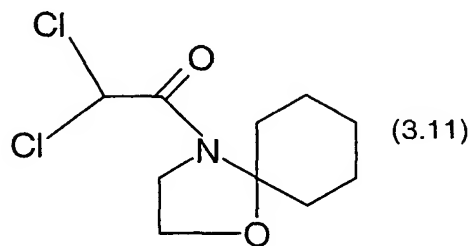
und der Formel 3.9



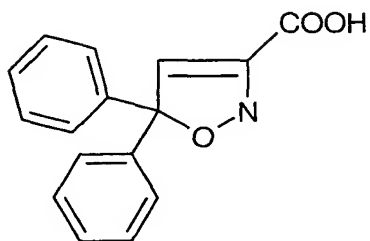
und der Formel 3.10



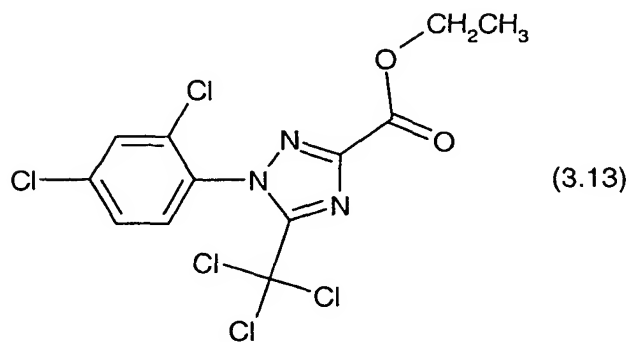
und der Formel 3.11



und der Formel 3.12

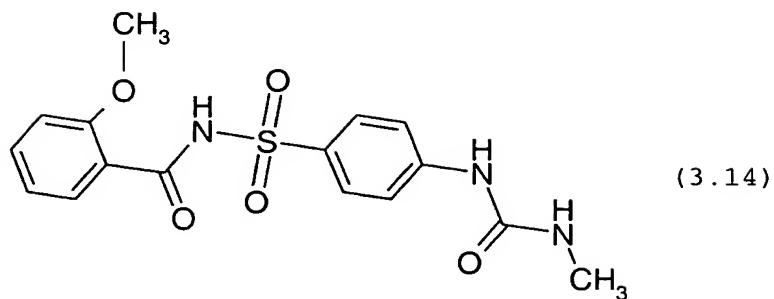


und der Formel 3.13

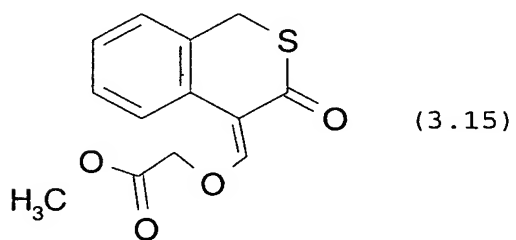


und der Formel 3.14

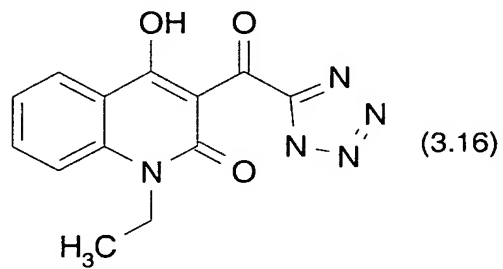




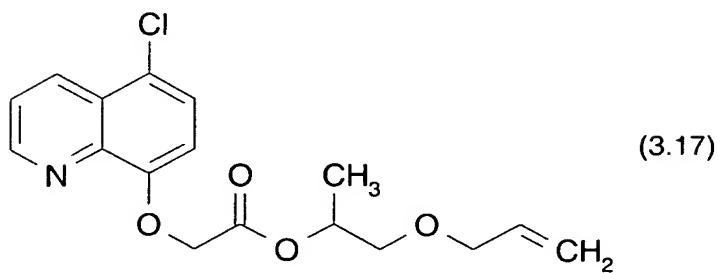
und der Formel 3.15



und der Formel 3.16



und der Formel 3.17



enthält.

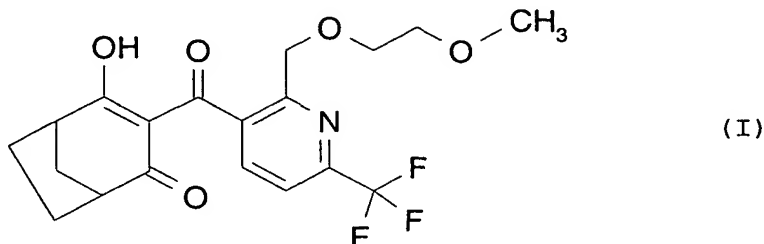
10. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge eines Mittels gemäß Anspruch 9 behandelt.



## Zusammenfassung:

Herbizides Mittel, enthaltend neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln

a) eine Verbindung der der Formel I



sowie agronomisch verträgliche Salze dieser Verbindungen,

und b) einer synergistisch wirksamen Menge einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus Atrazin, Simazin, Terbutryn, Ametryn, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Metolachlor, S-Metolachlor, Alachlor, Acetochlor, Flufenacet, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Pethoxamid, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Pyridafol, Dicamba und seine Salze, Procarbazone, Glufosinate, Fluthiacet, Imazamox, Imazethapyr, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Rimsulfuron, Halosulfuron, Cloransulam, Clomazone, Diclosulam, 2,4-D, Florasulam, Flumiclorac, Bromoxynil, Sethoxidim, Ioxynil, Tepraloxym, Carfentrazone, Clethodim, Sulfentrazone, Imazaquin, Sulcotrione, Imazapyr, Mesotrione, Thifensulfuron, Isoxaflutole, Prosulfuron, Isoxachlortole, Bentazon, Iodosulfuron, Prohexadione, Diflufenzopyr, Flurtamone, Butylate, Flumioxacin, Fentrazamide, Benzfendizone, Isopropazol, Fluazolate, Aclonifen, Tritosulfuron, Cinidon-Ethyl, Glyphosate und dessen Kalium- und Diammoniumsalz, Mesotrion + Terbutylazine, Metolachlor + Terbutylazine, S-Metolachlor + Terbutylazine, Paraquat, Ketospiradox und Azafenidin. Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner einen Safener enthalten.

